

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/037802 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 301/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011736

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 49 378.2 23. Oktober 2002 (23.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Str. 18, 68519 Viernheim (DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn 33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Reiherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE). RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526 Ladenburg (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RETURNING AN OLEFIN WHICH IS NOT REACTED DURING THE OXIDATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: RÜCKFÜHRUNG DES BEI DER OXIDATION VON OLEFINEN NICHT UMGESETZTEN OLEFINS

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously returning an olefin which has not been reacted with hydroperoxide in order to form oxiranes during the epoxidation of olefins. Said olefin is contained in the flow of waste gas which is produced during epoxidation. Said method is characterised by the following steps: (i) compressing and cooling the flow of waste gas, (ii) separating the olefin from the flow of waste gas obtained in step (i) by distillation, (iii) epoxidating the olefin separated in (ii) with hydroperoxide.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Epoxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst: (i) Verdichten und Abkühlen des Abgasstromes, (ii) Abtrennung des Olefins aus dem in Stufe (i) erhaltenen Abgasstrom durch Destillation, (iii) Epoxidation des in Stufe (ii) abgetrennten Olefins mit Hydroperoxid.

WO 2004/037802 A1

## RÜCKFÜHRUNG DES BEI DER OXIDATION VON OLEFINEN NICHT UMGESETZTEN OLEFINS

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins. Dabei wird  
10 der bei der Epoxidation entstehende Abgasstrom unter Kühlung verdichtet und in einer Druckdestillation in einen Olefin-haltigen Sumpfstrom und einen Abgasstrom, der weitgehend frei von Kohlenwasserstoffen ist, aufgetrennt. Das Olefin wird in den Epoxidationsprozess zurückgeführt. Besonders vorteilhaft lässt sich das Verfahren zur Rückführung des bei der Herstellung von Propenoxid eingesetzten Propens anwenden. Die Erfindung  
15 betrifft auch eine Vorrichtung, mit der das Verfahren durchgeführt werden kann.

Bekanntlich nimmt bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen mit steigendem Olefinumsatz die Selektivität der Oxiranbildung zugunsten unerwünschter Nebenreaktionen deutlich ab. Um trotzdem eine hohe Selektivität von über 95 % erreichen zu  
20 können, werden deshalb insbesondere im technischen Maßstab diese Reaktionen vorzugsweise nur bis zu einem Olefinumsatz von ca. 85 bis 95 % betrieben.

Bekannt ist auch, das nicht umgesetzte Olefin aus dem Reaktionsprozess zu isolieren und dann wieder in den Oxidationsprozess (Epoxidation) zurückzuführen.  
25

So wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Gasgemisch, bestehend aus dem Olefin und Sauerstoff, der aus der Zersetzungsreaktion des bei der Epoxidation als Hydroperoxid verwendeten Wasserstoffperoxids stammt, abgetrennt, und das Olefin in einem flüssigen Absorptionsmittel aus dem Gasgemisch absorbiert wird. Dabei muss zum Sauerstoff ein  
30 Inertgas in ausreichender Menge zugesetzt werden, um die Bildung entflammbarer Gaszusammensetzungen zu verhindern. In einer bevorzugten Ausführung wird dieses Verfahren zur Wiedergewinnung von Propen aus der Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid verwendet. Als Inertgas wird vorzugsweise Methan und als flüssiges Absorptionsmittel ein Gemisch, das Isopropanol und Wasser umfasst, eingesetzt (EP-B 0 719 768).

35

Bei diesem Verfahren wirkt sich die geringe Löslichkeit des Olefins im wasserhaltigen Isopropanol ungünstig aus. Deshalb müssen relativ große Mengen an Lösungsmittel eingesetzt werden, um das Olefin trotzdem durch Absorption aus dem Abgasstrom gewinnen zu können. Ferner ist es unwirtschaftlich, der zur Absorption verwendeten Kolonne zusätzlich zum Abgasstrom ein weiteres Gas, insbesondere Methan, zuzuführen.

Es war daher die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Rückgewinnung des bei der Epoxidation von Olefinen zu Oxiranen verwendeten Olefins bereitzustellen, mit dem eine effektivere Rückgewinnung des Olefins aus dem Abgasstrom als nach dem Verfahren des Standes der Technik möglich ist.

Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, dass man den bei der Epoxidation eines Olefins mit Hydroperoxid zum Oxiran entstehenden Abgasstrom unter Kühlung verdichtet, das darin enthaltene Olefin durch Destillation aus dem Abgasstrom isoliert und in den Epoxidationsprozess zurückführt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Epoxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst

- (i) Verdichten und Abkühlen des Abgasstromes,
- (ii) Abtrennung des Olefins aus dem in Stufe (i) erhaltenen Abgasstrom durch Destillation,
- (iii) Epoxidation des in Stufe (ii) abgetrennten Olefins mit Hydroperoxid.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht notwendig, in der Stufe der Abtrennung des Olefins zusätzlich ein Inertgas in die Abtrennvorrichtung einzuspeisen, um explosionsfähige Gemische zu vermeiden. Die Isolierung des Olefins über eine Absorptionsanlage entfällt. Hingegen erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, mit relativ geringem Aufwand bei nur einmaliger Destillation das Olefin bereits in hoher Ausbeute aus dem Abgasstrom abzutrennen. Da das Verfahren kontinuierlich betrieben werden kann, ist es für die technische Anwendung außerordentlich vorteilhaft einsetzbar.

Nach dem Stand der Technik kann die Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Solche Methoden, wie auch ein technisches Verfahren, werden beispielsweise in der WO 00/07965 beschrieben.

Zur Abtrennung der bei der Oxidation entstehenden Oxirane können beispielsweise Destillationskolonnen verwendet werden. Hierbei werden Abgasströme am Kopf der Kolonnen erhalten. Diese Abgasströme enthalten als Komponenten stets nicht umgesetztes Olefin und eine geringe Menge Sauerstoff, der aus der Zersetzungsreaktion des eingesetzten Hydroperoxides stammt. Zur besseren Regelung der Destillation werden üblicherweise Inertgase, vorzugsweise Stickstoff, verwendet. Da diese gleichfalls über den Kopf der Kolonnen entnommen werden, enthalten die Abgasströme somit auch diese Gase. Damit ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr notwendig, ein zusätzliches Gas zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische in die Absorptionsanlage einzuspeisen.

Im Allgemeinen ist es ausreichend, in Stufe (i) den Abgasstrom auf eine Temperatur von vorzugsweise 0 bis 70 °C, mehr bevorzugt 15 bis 55 °C, insbesondere 30 bis 40 °C abzukühlen.

Diese Temperaturbereiche können beispielsweise bereits mit Wasser als Kühlmittel eingestellt werden.

Zur Verdichtung können die üblichen Apparaturen wie beispielsweise Hubkolben-, Membran-, Schrauben- oder Rotationsverdichter eingesetzt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Verdichtung nicht in einer Stufe, sondern mehrstufig mit Abkühlung zwischen den einzelnen Verdichtungsstufen. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil einer gut zu kontrollierenden Verdichtungsendtemperatur auf den zulässigen Wertebereich.

In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird die Verdichtung des Abgasstromes in zwei Stufen durchgeführt.

Nach dem Verdichten steht der Abgasstrom dann vorzugsweise unter einem Druck von 2 bis 30 bar, mehr bevorzugt 10 bis 25 bar, insbesondere 12 bis 20 bar.

Demzufolge ist eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dann auch dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) der Abgasstrom auf eine Temperatur von 0 bis 70 °C abgekühlt und auf einen Druck von 2 bis 30 bar verdichtet wird.

Der durch Abkühlung und Verdichtung vorbehandelte Abgasstrom wird nun einer Destillationskolonne zugeführt, wobei die üblichen Kolonnen verwendet werden können. Solche Kolonnen sind beispielsweise Rektifizierkolonnen mit vorzugsweise zwischen 3 und 20, bevorzugt 5 und 10 theoretischen Trennstufen. Sie können beispielsweise als Packungskol-

lonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen, als Bodenkolonnen oder als Rotationskolonnen ausgeführt werden.

5 Der verdichtete Abgasstrom wird kontinuierlich in die Kolonne eingespeist. Die Einspeisestelle kann dabei im mittleren Säulenbereich der Kolonne liegen. In Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften des zu trennenden Stoffgemisches werden nun Druck und Temperatur so gewählt, etwa in den Bereichen wie vorstehend beschrieben, dass es zum teilweisen Verdampfen des zu trennenden Stoffgemisches kommt. Dabei können das Olefin als hochsiedende Komponente des Abgasstroms am Boden der Kolonne und die niedrigsie-

10 denden Komponenten, wie beispielsweise die im Abgasstrom enthaltenen Inertgase oder weitere flüchtige, bei der Reaktion entstandene Nebenprodukte, über den Kopf der Kolonne abdestilliert werden.

15 Durch den Anteil an inerten Gasen im Abgasstrom verläuft die Stofftrennung außerhalb des Bereiches, in welchem sich explosionsfähige Gemische mit Sauerstoff bilden können. Deshalb erübrigt sich in der Destillationsstufe (ii) eine zusätzliche Einspeisung weiterer Gase, um die Bildung explosionsfähiger Gemische zu verhindern.

20 Der Gasanteil des Abgasstromes, der mit den Leichtsiedern erhalten wird, kann beispielsweise einer Verbrennung zugeführt werden.

25 Das im Sumpf der Kolonne erhaltene Olefin fällt vorzugsweise in einer Reinheit von mindestens 90 % an. Es kann im Allgemeinen ohne weitere Reinigungsschritte dem Epoxidationsprozess mit dem Hydroperoxid zugeführt werden.

30 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es besonders vorteilhaft, dass das Olefin in dem Maße, wie es aus dem Abgasstrom der Epoxidation abgetrennt wird, wieder in den Epoxidationsprozess zurückgeführt werden kann. Somit ist ein kontinuierlich zu betreibendes Verfahren möglich, das außerordentlich wirtschaftlich ist.

Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren für die Abtrennung von Propen aus einem Abgasstrom, der aus der Oxidation von Propen zu Propenoxid stammt, durchgeführt werden.

35 Wie bereits vorstehend ausgeführt, umfasst der Abgasstrom dann neben dem Propen auch Inertgase, insbesondere Stickstoff, und eine geringe Menge Sauerstoff.

Für die Epoxidation von Propen zu Propenoxid ist es nicht notwendig, das Propen in hoch-reiner Form einzusetzen, sondern es kann in der Qualitätsstufe "chemical grade" verwendet werden. Solches Propen enthält Propan, wobei Propen und Propan etwa im Volumenverhältnis 97 : 3 bis 95 : 5 vorliegen.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst daher der Abgasstrom als Olefin Propen aus der Epoxidation von Propen zu Propenoxid und Propan.

10 In dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Abgasstrom bevorzugt auf eine Temperatur von 30 °C bis 40 °C abgekühlt und auf einen Druck von 12 bis 20 bar verdichtet. Ganz besonders bevorzugt sind eine Temperatur von ca. 35 °C und ein Druck von ca. 16 bar.

15 Besagter verdichteter Abgasstrom wird nun zur Abtrennung in Stufe (ii) in eine Destillationskolonne eingespeist, was vorzugsweise nahezu auf der obersten Trennstufe erfolgt. Demzufolge wird die Kolonne fast als reine Abtriebskolonne betrieben. Dies hat zur Folge, dass innerhalb der Kolonne das verdampfende Gasgemisch nur relativ gering mit den hoch-siedenden Komponenten angereichert wird.

20

Deshalb kommt es zu einer raschen und guten Abtrennung der kohlenwasserstoffhaltigen Fraktion, enthaltend Propen und Propan, als Sumpfprodukt, während die im Abgasstrom enthaltenen Inertgase oder weitere flüchtige, bei der Epoxidation entstandene Nebenprodukte, über den Kopf der Kolonne als Leichtsiederfraktion abdestillieren. Es lassen sich mindestens 93% der Kohlenwasserstoffe aus dem Abgasstrom abtrennen. Die Leichtsiederfraktion weist somit nur noch geringe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen auf, die vorzugsweise unter 7 Gew.-% liegen, wobei die Gesamtsumme der in der Leichtsiederfraktion enthaltenen Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

25

30 Der über den Kolonnenboden anfallende Strom der Komponenten Propen und Propan kann anschließend in einem C<sub>3</sub>-Splitter, wie er beispielsweise beschrieben ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A22, Seite 214, in die Komponenten Propen und Propan getrennt werden. Die Trennung kann dabei in einer Kolonne bei einem Druck von ca. 15 bis 25 bar erfolgen. Man kann zur Trennung aber auch den C<sub>3</sub>-Splitter in Form thermisch gekoppelter Kolonnen ausführen. Diese können dann beispielsweise bei einem Druck  
35 von ca. 15 bzw. 25 bar betrieben werden. Das Propen wird dabei über Kopf, das Propan mit dem Sumpf erhalten.

Das Propen kann nun wieder dem Epoxidationsprozess mit dem Hydroperoxid zugeführt werden. Propan kann als Energiequelle zur Dampferzeugung verwendet werden.

Als Beispiele für Olefine, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Abgasströmen abgetrennt werden können, die bei der Epoxidation besagter Olefine mit Hydroperoxid zu den entsprechenden Oxiranen entstehen, seien folgende Verbindungen genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinylloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylelessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Bevorzugt werden in das erfindungsgemäße Verfahren solche Olefine eingesetzt, die unter Normalbedingungen gasförmig vorliegen oder einen Siedepunkt unterhalb 150 °C aufweisen. Vorzugsweise sind dies Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen und Buten eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Propen eingesetzt.

Als Hydroperoxid können für die Epoxidation sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung des Olefins geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Als Hydroperoxid kann auch Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, beispielsweise als wässrige Lösung.

Die Abgasströme können dabei auch aus Oxidationsprozessen stammen, bei denen die Umsetzung des Olefins mit dem Hydroperoxid katalysiert wird, beispielsweise durch heterogene Katalysatoren.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Propen aus einem Abgasstrom abgetrennt, der bei der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid erhalten wird, wobei die Reaktion heterogen katalysiert wird.

- 5 Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie wenigstens einen Reaktor zur Herstellung von Propenoxid, wenigstens eine Apparatur zur Verdichtung des Abgasstroms, wenigstens eine Destillationskolonne zur Abtrennung besagten Propens und Propans aus dem Abgasstrom und einen C<sub>3</sub>-Splitter zur Trennung von Propen und Propan umfasst.

10

Das in der Figur dargestellte Fließbild verdeutlicht, wie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen aus der Epoxidierung (Oxidation) von Propen zu Propenoxid zurückgewonnen werden kann, wobei die Verdichtung in zwei Stufen mit dazwischen liegender Abkühlung erfolgt.

15

20

25

30

35



## Bezugszeichenliste für die Figur

	A	Abgas aus Epoxidierung
5	V	Verdichter
	W	Wärmetauscher
	I	Inertgase (N <sub>2</sub> ), O <sub>2</sub>
	B	Destillationskolonne
	C	C3-Splitter
10	P	Propan und eventuell weitere Hochsieder
	C3"	Propen "chemical grade"

15

20

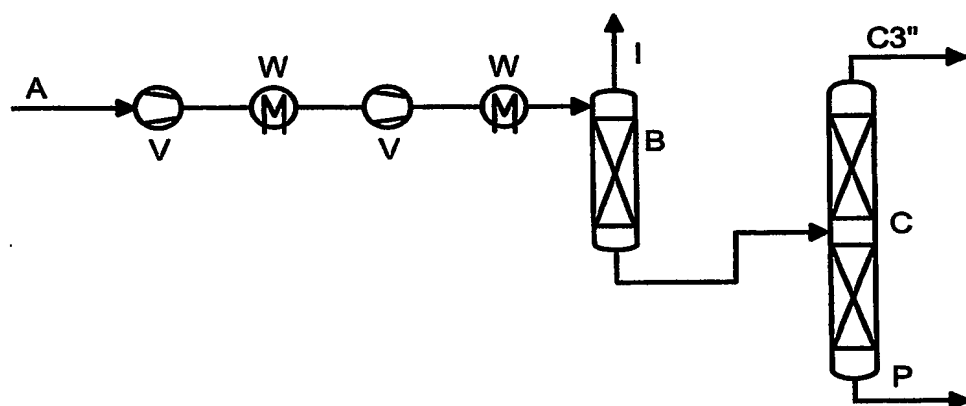
25

30

35

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung eines bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Epoxi-  
5 dation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst
  - (i) Verdichten und Abkühlen des Abgasstromes,
  - (ii) Abtrennung des Olefins aus dem in Stufe (i) erhaltenen Abgasstrom  
10 durch Destillation,
  - (iii) Epoxidation des in Stufe (ii) abgetrennten Olefins mit Hydroperoxid.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) der Abgasstrom auf einen Druck von 2 bis 30 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 0 bis 70 °C  
15 abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdichtung in Stufe (i) in mindestens zwei Stufen erfolgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Propen und Propan umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) der Abgasstrom auf eine Temperatur von 30 bis 40 °C abgekühlt und auf einen Druck von 12 bis 20  
25 bar verdichtet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Destillation in Stufe (ii) im Sumpf der Kolonne enthaltene Gemisch aus Propen und Propan in einem C<sub>3</sub>-Splitter in Propen und Propan getrennt wird.  
30
7. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen Reaktor zur Herstellung von Propen-  
oxid, wenigstens eine Apparatur zur Verdichtung des Abgasstroms, wenigstens eine Destillationskolonne zur Abtrennung von Propen und Propan aus dem Abgasstrom  
35 und einen C<sub>3</sub>-Splitter zur Trennung von Propen und Propan umfasst.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/11736

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 719 768 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 3 July 1996 (1996-07-03) cited in the application the whole document	1-7
A	EP 0 467 538 A (THE BOC GROUP, INC.) 22 January 1992 (1992-01-22) the whole document	1-7
A	WO 02 14298 A (ENICHEM S.P.A.) 21 February 2002 (2002-02-21) the whole document	1-7
A	EP 0 646 558 A (THE BOC GROUP, INC.) 5 April 1995 (1995-04-05) the whole document	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

20/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/11736

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	<p>DE 101 55 470 A (BASF AG)  22 May 2003 (2003-05-22)  the whole document  -----</p>	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT 03/11736

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 719768	A	03-07-1996	US 5468885 A DE 69508051 D1 DE 69508051 T2 EP 0719768 A1	21-11-1995 08-04-1999 15-07-1999 03-07-1996
EP 467538	A	22-01-1992	US 5177225 A AU 647493 B2 AU 8018891 A CA 2044092 A1 CN 1058590 A ,B DE 69108126 D1 DE 69108126 T2 EP 0467538 A1 ES 2069210 T3 ID 982 B IE 912376 A1 JP 5345776 A KR 9508783 B1 NZ 238670 A TR 26167 A ZA 9104428 A	05-01-1993 24-03-1994 09-01-1992 10-01-1992 12-02-1992 20-04-1995 20-07-1995 22-01-1992 01-05-1995 04-10-1996 15-01-1992 27-12-1993 08-08-1995 26-08-1992 15-02-1995 27-05-1992
WO 0214298	A	21-02-2002	IT MI20001882 A1 AU 9376301 A CA 2416554 A1 WO 0214298 A1 EP 1313722 A1	11-02-2002 25-02-2002 21-02-2002 21-02-2002 28-05-2003
EP 646558	A	05-04-1995	US 5466837 A AU 674778 B2 AU 7424994 A CA 2130686 A1 CN 1109042 A ,B CZ 9701330 A3 CZ 9701331 A3 CZ 9701332 A3 CZ 9402408 A3 EP 0646558 A1 FI 944508 A HU 68157 A2 JP 7179376 A NO 943369 A NZ 264364 A PL 305242 A1 ZA 9406491 A	14-11-1995 09-01-1997 13-04-1995 31-03-1995 27-09-1995 16-09-1998 15-07-1998 12-08-1998 14-08-1996 05-04-1995 31-03-1995 21-03-1995 18-07-1995 31-03-1995 28-10-1996 03-04-1995 27-06-1995
DE 10155470	A	22-05-2003	DE 10155470 A1	22-05-2003

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/11736

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 719 768 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 3. Juli 1996 (1996-07-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7
A	EP 0 467 538 A (THE BOC GROUP, INC.) 22. Januar 1992 (1992-01-22) das ganze Dokument	1-7
A	WO 02 14298 A (ENICHEM S.P.A.) 21. Februar 2002 (2002-02-21) das ganze Dokument	1-7
A	EP 0 646 558 A (THE BOC GROUP, INC.) 5. April 1995 (1995-04-05) das ganze Dokument	1-7
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/SA/210 03/11736

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	DE 101 55 470 A (BASF AG) 22. Mai 2003 (2003-05-22) das ganze Dokument -----	1-7



# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/11736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 719768	A	03-07-1996	US 5468885 A	21-11-1995
			DE 69508051 D1	08-04-1999
			DE 69508051 T2	15-07-1999
			EP 0719768 A1	03-07-1996
EP 467538	A	22-01-1992	US 5177225 A	05-01-1993
			AU 647493 B2	24-03-1994
			AU 8018891 A	09-01-1992
			CA 2044092 A1	10-01-1992
			CN 1058590 A , B	12-02-1992
			DE 69108126 D1	20-04-1995
			DE 69108126 T2	20-07-1995
			EP 0467538 A1	22-01-1992
			ES 2069210 T3	01-05-1995
			ID 982 B	04-10-1996
			IE 912376 A1	15-01-1992
			JP 5345776 A	27-12-1993
			KR 9508783 B1	08-08-1995
			NZ 238670 A	26-08-1992
			TR 26167 A	15-02-1995
			ZA 9104428 A	27-05-1992
WO 0214298	A	21-02-2002	IT MI20001882 A1	11-02-2002
			AU 9376301 A	25-02-2002
			CA 2416554 A1	21-02-2002
			WO 0214298 A1	21-02-2002
			EP 1313722 A1	28-05-2003
EP 646558	A	05-04-1995	US 5466837 A	14-11-1995
			AU 674778 B2	09-01-1997
			AU 7424994 A	13-04-1995
			CA 2130686 A1	31-03-1995
			CN 1109042 A , B	27-09-1995
			CZ 9701330 A3	16-09-1998
			CZ 9701331 A3	15-07-1998
			CZ 9701332 A3	12-08-1998
			CZ 9402408 A3	14-08-1996
			EP 0646558 A1	05-04-1995
			FI 944508 A	31-03-1995
			HU 68157 A2	21-03-1995
			JP 7179376 A	18-07-1995
			NO 943369 A	31-03-1995
			NZ 264364 A	28-10-1996
			PL 305242 A1	03-04-1995
			ZA 9406491 A	27-06-1995
DE 10155470	A	22-05-2003	DE 10155470 A1	22-05-2003